Beiträge zur Kenntnis

Primärer Disazofarbstoffe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Hans Wolfs
aus Köln a. Rhein.

ACAD
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen 1899.
Verlag von Franz Pietzcker.

Angenommen von der naturwissenschaftlichen Fakultät
am 27. Februar 1899.

Buchdruckerei G. Schnürlen in Tübingen.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser

Vorliegende Arbeit wurde in dem von Herrn Professor Dr. Frhr. v. PECHMANN geleiteten chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. C. BÜLOW ausgeführt. — Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. C. BÜLOW für die mir stets in reichstem Masse von ihm bei dieser Arbeit zuteil gewordenen Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Theoretischer Teil 1

Experimenteller Teil 9

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH 9

[b p-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH 9

[b m-Xylidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH 10

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH 11

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH 11

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b Anilin] 12

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b o-Toluidin] . . 13

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b o-Toluidin] . . . 14

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b Anilin] . . . 15

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b p-Toluidin] . . . 16

[b p-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b Anilin] . . . 16

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b m-Xylidin] . . . 17

[b m-Xylidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b Anilin] . . . 18

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 1-Naphtylamin] . . 19

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b Anilin] . . 20

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 2-Naphtylamin] . . 20

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b Anilin] . . 21

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 1-Naphtylamin] . 22

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b o-Toluidin] . 23

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 2-Naphtylamin] . 23

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b o-Toluidin] . 24

[b p-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 1-Naphtylamin] . 25

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b p-Toluidin] . 25

[b p-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 2-Naphtylamin] . 26

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b p-Toluidin] . 27

[b m-Xylidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 1-Naphtylamin] . 28

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo b m-Xylidin] . 28

[b m-Xylidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 2-Naphtylamin] . 29

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b m-Xylidin] . 30

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH 31

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin OH.NH_2 [azo-b o-Toluidin] . . 31

Theoretischer Teil.

Nach Bülow's „Natürliche Systematik der Azofarbstoffe“ entstehen die sogenannten „primären Disazofarbstoffe“ durch Einwirkung einer beliebigen Diazoverbindung auf ein Molekül eines beliebigen primären Monoazofarbstoffes. Sie bilden sich aber auch durch gleichzeitige Einwirkung von zwei Molekülen irgend welcher Diazoverbindung auf ein Molekül eines primären Komponenten, worunter man diejenigen kombinationsfähigen Körper versteht, welche zwei Diazogruppen in ihr Molekül aufzunehmen vermögen, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Komponenten, die sich unter keinen Umständen mit mehr als einem Diazomolekül vereinigen lassen. Auf solche Weise gewonnene primäre Disazofarbstoffe werden eingereiht in zwei Unterklassen, je nachdem die „primären Komponenten“ der „b“ (Benzol-) oder „n“ (Naphtalin-) Reihe angehören.

I. Unterklasse:

b primäre Disazofarbstoffe (der Benzolreihe)

$$[A\ n = n]_{b\ pr}\ R\ [n = n\ A]$$

II. Unterklasse:

n primäre Disazofarbstoffe (der Naphtalinreihe)

$$[A\ n = n]_{n\ pr}\ R\ [n = n\ A]$$

Die Zerlegung der Unterklassen in Ordnungen erfolgt nach der Anzahl der im Farbstoffmolekül enthaltenen Azogruppen. Die I. Ordnung bilden die einfachsten primären Disazofarbstoffe, welche als solche unter allen Umständen zwei n = n-Gruppen enthalten müssen. Die II. Ordnung besitzt deren drei, u. s. f. Bis jetzt sind nur primäre Disazokörper bekannt, die bis zu vier n = n-Gruppen enthalten. Die Ordnungen zerfallen nun weiterhin in die drei folgenden Familien z. B.:

I. Familie: b OH pr Disazooxyfarbstoffe I. Ordnung der Benzolreihe.

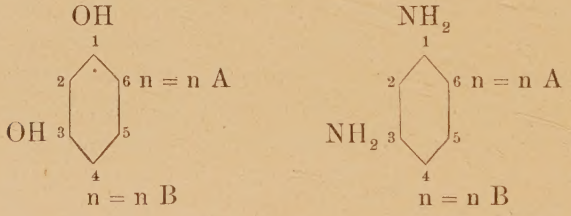
II. Familie: b NH_2 pr Disazomidofarbstoffe I. Ordnung der Benzolreihe.

III. Familie: b NH_2 . OH pr Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung der Benzolreihe.

b OH und b NH_2 primäre Disazofarbstoffe sind schon seit längerer Zeit bekannt. So z. B.:

Bayer's Echtbraun: [n 1 . 4 Naphtylaminsulfosäure azo] b pr Resorcin $(OH)_2$ [azo 1.4 Naphtylaminsulfosäure] Patent 18862 oder [b Anilin-azo] b pr m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-b Anilin] Patent 22714.

Wie O. Wallach und B. Fischer in ihrer Abhandlung „Zur Geschichte der Azofarbstoffe“ [1]) nachzuweisen suchen, treten die Diazogruppen bei diesen Disazofarbstoffen höchst wahrscheinlich in die 4. und 6. Stellung des Benzolkernes, wenn die auxochromen Gruppen OH oder NH_2 sich in 1 und 3 befinden.



Auch die W. Pukall'sche Arbeit „Zur Kenntnis der Griess-schen Reaktion und ihrer Anwendung auf Amidophenole“ [2]), sowie die anderen zahlreichen Untersuchungen [3]) über diesen Gegenstand beweisen, dass der Diazorest in die Para-, und ist diese besetzt in die Orthostellung tritt.

Abgesehen von den Eigenschaften der in den Komplex des primären Disazokörpers eingeführten Disazoverbindung haben die

---

1) Ber. 15. 2814.

2) Ber. 20. 1145.

3) Ber. 16. 1332 R. Meyer und H. Kreiss.
„ 17. 77 E. Noelting und N. O. Witt.
„ 17. 130 C. Liebermann und v. Kostanecki.
„ 17. 330 P. Griess.
„ 17. 351 E. Noelting und O. Kohn.

Repräsentanten der I. Familie, entsprechend der Natur des primären Komponenten schwachsauren, diejenigen der zweiten dagegen schwach basischen Charakter.

Von den Kombinationen der III. Familie, die zu gleicher Zeit saure und basische Eigenschaften haben, sind bis jetzt keine beschrieben worden. Bülow machte in seiner „Technologie der Azofarbstoffe“ I. Teil zuerst auf die Repräsentanten dieser Familie aufmerksam und wies darauf hin, dass sich zu ihrer Bildung unter anderen das technisch zugängliche dialkylierte m-Amidophenol eignet.

Es ist nun der Zweck vorliegender Arbeit durch Herstellung einzelner primärer Disazoamidooxyfarbstoffe V. Ordnung der Benzolreihe noch unbekannte Gattungen der III. Familie zu gewinnen. Bülow teilt die III. Familie in fünf Gattungen ein und zwar:

I. Gattung: (b) b NH_2 . OH pr (b) Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung von der allgemeinen Formel:

[b A n = n] b pr R NH_2 . OH [n = n b A]

II. Gattung: (b) b NH_2 . OH pr (b^1) Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung:

[b A n = n] b pr R NH_2 . OH [n = n b A^1]

III. Gattung: (n) b NH_2 . OH pr (n) Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung:

[n A n = n] b pr R NH_2 . OH [n = n n A]

IV. Gattung: (n) b NH_2 . OH pr (n^1) Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung:

[n A n = n] b pr R NH_2 . OH [n = n n A^1]

V. Gattung: (b) b NH_2 . OH pr (n) Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung:

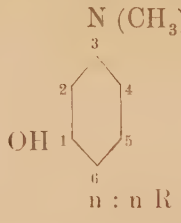
[b A n = n] b pr R NH_2 . OH [n = n n A].

Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir gelungen, einige Kombinationen der I., II. und V. Gattung herzustellen. Zunächst versuchte ich diese primären Disazofarbstoffe aus den primären in saurer Lösung kombinierten b NH_2 . OH Monoazofarbstoffen, von denen einige Repräsentanten durch L. v. Goldberger [1]),

1) Über das Dimethylmetaamidophenol und einige seiner Abkömmlinge. Inaug.-Dissertation. Zürich.

Fr. v. Meyenburg [1]) und das Patent 49844 [2]) der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. bekannt geworden sind, durch einfache Kopulation molekularer Mengen eines primären Monoazofarbstoffes mit der Diazoverbindung von Anilin in schwach salzsaurer Lösung auszuführen. Die Diazoverbindung trat aber hierbei gar nicht in Reaktion. Durch Zusatz von essigsaurem Natrium bildete sich ebenfalls kein Disazofarbstoff, auch kohlensaures Natrium und Ammoniak riefen keine Kuppelung der Lösungen hervor. Die Zugabe eines weiteren Moleküls Diazoverbindung führte gleichfalls zu keinem Resultat. Die nun angewandte Methode, die ich im folgenden beschreiben werde, stelle ich als die beste und die am verhältnismässig glattesten zum Ziele führende hin. Die alkoholische Lösung des primären in saurer Lösung hergestellten b NH_2.OH Monoazofarbstoffes versetzte ich zu diesem Zwecke mit einer 10prozentigen Kalilauge und liess unter guter Kühlung und stetem Rühren ein Molekül irgend einer Diazoverbindung langsam zulaufen. Die Abscheidung des b primären Disazofarbstoffes aus der ätzalkalisch alkoholischen Lösung erfolgte nach längerem Rühren entweder von selbst, oder aber durch Zusatz von Essigsäure, am besten indessen ist die von mir zuerst angewandte Methode durch Einleiten von Kohlensäure. Die Ausbeuten bleiben immer beträchtlich hinter der Theorie zurück.

Während das erste Diazomolekül bei der Kuppelung mit dem b pr NH_2.OH Komponenten in essigsaurer Lösung in die sechste Stellung zur $N(CH_3)_2$ Gruppe geht, entsprechend dem Formelbild:



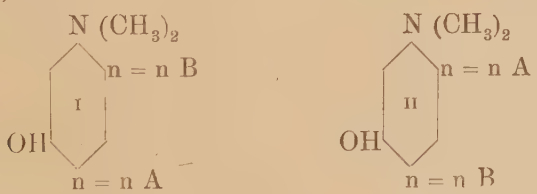
wie L. v. Goldberger mit Sicherheit nachweisen konnte (l. c. pag. 41), durch Bildung von Oxazinen aus dem Reduktionsprodukt des Monoazofarbstoffes, tritt das zweite aller Wahrscheinlichkeit nach

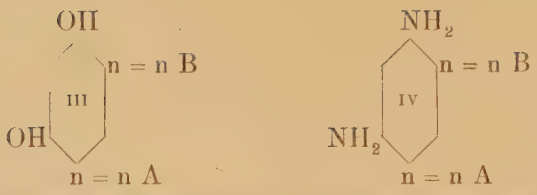
1) Habilitationsschrift. Tübingen 1895.

2) Friedländer II. 177.

in die vier Stellung, weil die alkalisch kombinierten und dann reduzierten Monoazofarbstoffe, welche sich in ihren Eigenschaften scharf von den sauren gekuppelten unterscheiden, die Oxazimreaktion nicht erkennen lassen. Dadurch wird bewiesen, dass die Azogruppe in diesem Falle nicht neben der OH Gruppe steht, dass sie also nicht an Kohlenstoff zwei gebunden sein kann. Somit bleiben nur die Bindungsmöglichkeiten an vier und fünf über, und da fünf ohne weiteres als Metastellung zur OH und N $(CH_3)_2$ Gruppe ausgeschlossen ist, so folgt, dass bei jenen alkalisch gekuppelten primären Monoazofarbstoffen des m-Oxydimethylanilins die Azogruppe nur in vier stehen kann, was auch mit den bekannten Orientierungsgesetzen der Azofarbstoffchemie in vollem Einklang steht.

Was die b NH_2 OH primären Disazofarbstoffe, die sich allein vom Dimethylmetaamidophenol ableiten, von den entsprechenden Abkömmlingen des Resorcins und m-Phenylendiamins besonders unterscheidet, sind die Isomeriemöglichkeiten, falls die eintretenden beiden Diazomoleküle verschieden von einander sind. Infolge der unsymmetrischen Konstitution des m-Oxydimethylanilins müssen mindestens zwei stellungsisomere Körper (I und II) enstehen; denn wenn man es zuerst in saurer Lösung mit der Diazoverbindung A n = n OH und dann in alkalischer mit B n = n OH kuppelt, so muss die Verbindung I. entstehen. Legt man es dagegen zuerst mit B n = n OH und darauf mit A n = n OH zusammen, so wird sich die Verbindung II. bilden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Bei dem Zusammenschluss mit jenen obengenannten, symmetrischen, primären, kombinationsfähigen Körpern, Resorcin und m-Phenylendiamin, können dagegen, auch bei verschiedenartigen Disazokörpern und wechselnder Einwirkungsfolge nur die gleichen b OH und b NH_2 primären Disazokörper entstehen. (III und IV).





Bei vorliegender Arbeit sind von diazotierbaren Aminen: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, 1-Naphtylamin und 2-Naphtylamin in Anwendung gebracht worden.

Im grossen und ganzen sind die Verschiedenheiten bei den von mir erhaltenen stellungsisomeren b NH_2 OH primären Disazoamidooxyfarbstoffen der I. und II. Gattung, nämlich der [b A n = n] b pr R NH_2. OH [n : n b A] und [b A n = n] b pr R NH_2. OH [n = n b A[1]] Gruppen nicht besonders auffallend. Die Farbennüance ist im allgemeinen die gleiche und ihre Schmelzpunkte liegen meist nahe bei einander. Sind im Molekül nur Benzolkerne vorhanden, so ist die konzentrierte Schwefelsäurelösung braun bis kirschrot. Sie zeigt das sehr charakteristische Verhalten, dass sie beim Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiger guter Kühlung zuerst in grün und dann erst in gelbbraun umschlägt. Mit steigendem Gehalt an Methylgruppen nimmt die konzentrierte Schwefelsäurelösung der Kombinationen eine immer blauere Farbe an. Die Kombination, hergestellt mittelst zweier Moleküle Diazobenzol ist braunrot, die jenige aus einem Molekül Diazobenzol und einem Molekül Diazo-m-Xylol dagegen schon stark blaustichig rot. In ihrem Äusseren unterscheiden sich die stellungsisomeren Körper so, dass jeweils diejenigen die tiefer gefärbten und „metallisch“ glänzenderen sind, welche die meisten Seitenketten an dem der N $(CH_3)_2$ Gruppe gegenüberstehenden Azobenzolrest enthalten.

Während bei den Kombinationen der V. Gattung [b A n = n] b pr R NH_2. OH [n = n, n A] die Schmelzpunkte und das Äussere der homologen und stellungsisomeren Verbindungen bisher besondere Gesetzmässigkeiten nicht erkennen lassen, zeigen auch hier die konzentriert schwefelsauren Lösungen einige charakteristische Erscheinungen.

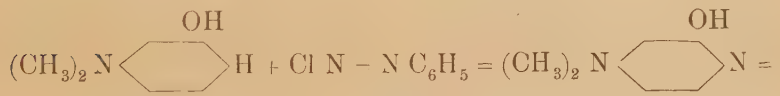
Diejenigen primären Disazokörper dieser Gattung, welche dadurch erzeugt worden sind, dass man auf den primären Komponenten — d. h.: also auf solche kombinationsfähige Körper, welche imstande sind, zwei Diazogruppen in ihr Molekül aufzunehmen —

zuerst in saurer Lösung eine der oben genannten (b) Diazoverbindung und in zweiter Linie in alkalischer Lösung diejenigen des 1-Naphtylamins einwirken liess, ergaben rein grün gefärbte, konzentriert schwefelsaure Lösungen. Diese grüne Farbe geht bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiger Kühlung in rot über. Die entsprechenden stellungsisomeren Kombinationen, in denen also das „azo Naphtylamin“ zur basischen N $(CH_3)_2$ Gruppe in para Stellung steht, lösen sich ebenfalls grün, wenn die (b) Diazoverbindung keine Seitenketten enthält, sonst um so violettblauer, je mehr Methylgruppen vorhanden sind. Alle Kombinationen, in denen 2-Naphtylamin an irgend welcher Stelle steht, färben konzentrierte Schwefelsäure violett, eine Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser unter Kühlung durch schmutziggrün in braunrot umschlägt. Auch lassen bei diesen Farbstoffen die Ausbeuten an reiner Substanz sehr zu wünschen übrig, da der Eingriff der zweiten Diazoverbindung in das Molekül des primären Monoazofarbstoffes nur träge vor sich geht.

Wie L. v. Goldberger in seiner Abhandlung zeigt, kann das Dimethylmetaamidophenol sowohl als Phenol, wie auch als Amin reagieren, je nachdem man es in saurer oder alkalischer Lösung kopuliert.

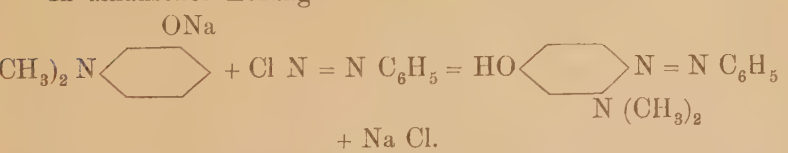
Nach den Formeln:

In saurer Lösung:



$NC_6H_5 + 2\ H\ Cl$ (durch Natriumacetat abgestumpft).

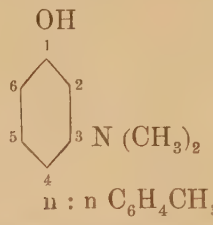
In alkalischer Lösung:



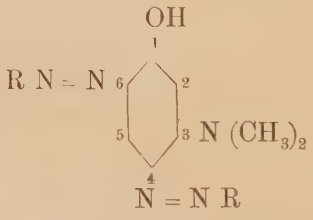
$+ Na\ Cl.$

Es gelang auch mir, den Monoazofarbstoff von Dimethylmetaamidophenol und o-Toluidin in alkalischer Lösung herzustellen. Die Kopulierung geht hier nicht so glatt, wie in saurer Lösung und ich erhielt als Endprodukte schwer krystallisierbare Substanzen. Wie schon im Vorhergehenden darauf hingewiesen wurde, zeigt die

Reduktion des reinen Monoazofarbstoffes keine Oxazimbildung. Es kommt ihm also die Formel zu:



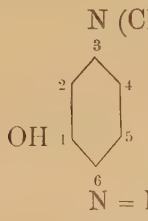
Bei Darstellung dieses Körpers bildete sich zugleich beim Umkrystallisieren des harzigen Rückstandes eine zweite Krystallisation, deren grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sofort einen Disazofarbstoff erkennen liess, ferner ergab diese Kombination bei Reduktion und Oxydation die Oxazimbildung. Es musste also die zweite N = N Gruppe auch hier in ortho Stellung zur OH Gruppe getreten sein. Zum Vergleiche stellte ich nun noch den Disazofarbstoff [b o-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin OH . NH_2 [azo-b o-Toluidin] in saurer alkalischer Lösung her. Beide zeigten die gleiche Farbe und den Unterschied, dass bei dem einen der Schmelzpunkt um einige Grade höher lag und ferner durch die leichte Löslichkeit des in saurer alkalischer Lösung hergestellten primären Disazofarbstoffes in heissem Ligroin, während der andere auch bei längerem Kochen in Ligroin sich fast gar nicht löste. Da sich nun diese Unterschiede ergaben, und ich vorstehend nachgewiesen habe, dass bei der normalen Bildung der primären Disazoamidooxyfarbstoffe die eintretenden Azogruppen in 4 und 6 gehen, so muss für die in durchaus ätzalkalischer Lösung entstandenen Azofarbstoffe die 2. Azogruppe in die 6 Stellung eintreten.



Beim Färben von Seide in alkoholisch salzsaurer Lösung nahm dieselbe eine braunrot-orange Farbe an.

Experimenteller Teil.

[b **o-Toluidin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** NH_2 . OH.

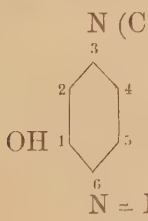


5 gr 1 . 3 Oxydimethylanilin werden in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm reiner Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit von aussen gut gekühlt. Hierzu fügt man eine frischbereitete Diazolösung von 3,92 gr o-Toluidin, die man erhält, wenn man das salzsaure Salz der vorgeschriebenen Menge o-Toluidin mit 12,4 cc 20-prozentiger Nitritlösung diazotiert. Unter gutem Rühren und sorgfältiger Kühlung lässt man nun tropfenweise soviel 10prozentigen Acetatlösung hinzufliessen, bis die freie Salzsäure vollkommen abgestumpft ist. Unter den gleichen Bedingungen lässt man nun noch weitere 12 Stunden rühren, krystallisiert die entstandene braunrote Kombination aus absolutem Alkohol mehreremale um, und erhält dunkelrote, derbe Krystalle vom Schmelzpunkte 125—127 °. Der Monoazofarbstoff ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

0,1115 gr Substanz gaben bei 21 ° Cels. und 739 mm Druck 16,8 cc N.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O$	Gefunden
N 16,5	16,7

[b p-**Toluidin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** NH_2 . OH.

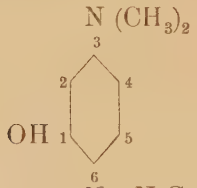


Verfährt man bei der Herstellung dieser Kombination genau in derselben Weise wie bei dem im vorhergehenden beschriebenen b NH_2 OH pr Amidooxyfarbstoffe, so erhält man in wässriger essigsaurer Lösung einen gelb-roten Niederschlag, der aus absolutem Alkohol mehrfach umkrystallisiert, rotglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 169—170° ergiebt. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure bräunlichgelb, sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

0,2065 gr Substanz gaben bei 20° Cels. und 737 mm Druck 30,6 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O$	Gefunden
N 16,5	16,42

[b **m-Xylidin-azo**] b pr **1.3 Oxydimethylanilin** $NH_2.OH$.



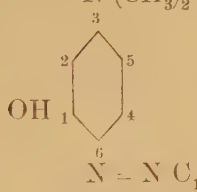
$N = N\ C_6\ H_3\ (CH_3)_2$ (o p)

5 gr Dimethylmetaamidophenol werden wiederum in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm reiner Salzsäure gelöst und gut gekühlt. Hierzu lässt man eine Diazo-m-Xylollösung einfliessen, hergestellt aus 4,4 gr m-Xylidin diazotiert mit 11,4 ccm 20prozentiger Nitritlösung. Nach genügendem Zusatz von Natriumecetat entsteht ein roter Niederschlag, dieser wird aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert und liefert dann braunrote Krystalle vom Schmelzpunkte 166—168°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe lösen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

0,1305 gr Substanz gaben bei 22° Cels. und 729 mm Druck 18,8 ccm N.

Berechnet für $C_{16}\ H_{19}\ N_3\ O$	Gefunden
N 15,9	15,63

[n **1-Naphtylamin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** $NH_2 . OH$.

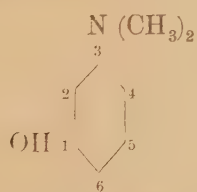


10 gr Dimethylmetaamidophenol werden in 25 ccm reiner Salzsäure gelöst und die Lösung mit 200 cc Wasser verdünnt. Nun werden 10,51 gr 1-Naphtylamin in 180 ccm Wasser und 10,5 ccm Salzsäure in Lösung gebracht und zwar unter Erwärmen. Nach Filtration der Flüssigkeit wird diese noch mit 15 ccm Salzsäure versetzt und dann mit 32,9 ccm salzsäurehaltiger Nitritlösung diazotiert. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man unter stetem Rühren langsam in die Lösung von Dimethylmetaamidophenol einfliessen und fügt dann soviel 10prozentige Azetatlösung hinzu, bis alle freie Salzsäure abgestumpft ist. Dabei entsteht ein hellroter Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert violettrote Krystalle liefert. Schmelzpunkt 176°. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, sind ferner löslich in heissem Alkohol, kaltem Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

0,2970 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 737 mm Druck 38 ccm N.

Berechnet für $C_{18} H_{17} N_3 O$	Gefunden
N 14,43	14,39.

[n **2-Naphtylamin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** $NH_2 . OH$.



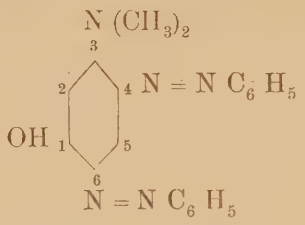
Diese primäre Kombination wird nach derselben Methode dargestellt, wie der entsprechende Monoazofarbstoff des 1-Naphtyl-

amins. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der zunächst amorph ausgefallene rote Niederschlag ein braunes Krystallpulver mit dem Schmelzpunkte 196°, das in heissem Alkohol, kaltem Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

0,1100 gr Substanz gaben bei 16° Cels. und 726 mm Druck 14,2 ccm N.

Berechnet für $C_{18} H_{17} N_3 O$	Gefunden
N 14,43	14,37.

[b Anylin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ **[azo-b Anilin].**



3 gr der zuerst von L. v. Goldberger dargestellten, bei 162,5 schmelzenden Kombination: [b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ werden auf dem Wasserbade in 150 ccm warmem Alkohol gelöst. Ist alles in Lösung gegangen, so fügt man 10 ccm 10prozentige Kalilauge hinzu, kühlt von aussen auf 0° ab, und lässt tropfenweise eine Diazobenzollösung einfliessen, die hergestellt wurde durch diazotieren von 1,4 gr Anilin mit 6,8 ccm 20prozentiger Nitritlösung. Die Diazobenzollösung darf keinen Salpetrigsäureüberschuss zeigen. Während des Zufliessens geht die zunächst braungelbe Farbe der Flüssigkeit in braunrot über. Nach mehrstündigem Rühren mit einer durch Wasserkraft in Bewegung gesetzten Turbine fällt der Disazofarbstoff durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure aus. Er scheidet sich zunächst meist als zähe pechartige Masse ab, die noch viel Monoazofarbstoff enthält. Da das Ganze verhältnismässig schwer löslich in Alkohol ist, kocht man mit viel absoluten Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler, filtriert vom geringem Rückstand ab und lässt das Filtrat mehrere Tage bei niedriger Temperatur stehen, wobei langsam Ausscheidung schwarzbrauner Krystallaggregate stattfindet. Aus der noch dunkel-

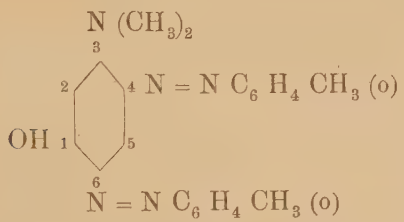
rot gefärbten Mutterlauge lässt sich noch eine geringe Menge desselben Körpers erhalten, wenn man sie mit etwa ein $^1/_6$ des Volumens Wasser verdünnt. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot und geht bei vorsichtigem Verdünnen mit wenig Wasser unter Kühlung in grün über, der Disazofarbstoff schmilzt bei 136°, ist so gut wie unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin.

0,1240 gr Substanz gaben 0,3161 gr CO_2 und 0,0620 gr H_2O.

0,1111 gr Substanz gaben bei 20° Cels. und 743 mm Druck 20,1 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_5O$	Gefunden
C 69,56	69,52
H 5,50	5,50
N 20,29	20,25

[b **o-Toluidin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** NH_2 . OH
[azo-b o-Toluidin].



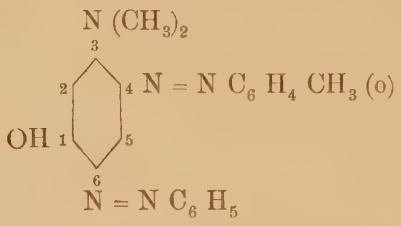
3 gr [b o-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 OH löst man in 500 ccm warmem Alkohol und fügt 15 ccm 10prozentige Kalilauge hinzu. In die gekühlte Lösung trägt man dann langsam die aus 1,5 gr o-Toluidin hergestellte Diazolösung ein. Es entsteht ein roter Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert grüne Kryställchen von S. 148° liefert. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit kirschroter Farbe und geht beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser in grün über, ist ferner löslich in heissem Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig, kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1240 gr Substanz gaben 0,3215 gr CO_2 und 0,0710 gr H_2O.

0,1490 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 717 mm Druck 25,6 ccm N.

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_5O$	Gefunden
C 70,77	70,71
H 6,16	6,36
N 18,76	18,78

[b **Anilin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** $NH_2 . OH$ [**azo-b o-Toluidin**].



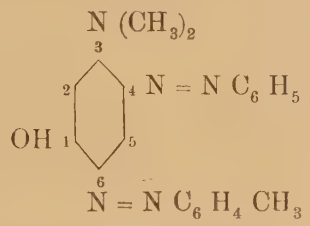
Zur Herstellung dieses primären Disazofarbstoffes werden 3 gr [b Anilin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 OH in 150 ccm warmem Alkohol unter Zusatz von 10 ccm 10prozentiger Kalilauge gelöst. In die auf 0° abgekühlte Lösung lässt man unter fortwährendem Rühren die durch diazotieren von 1,5 gr o-Toluidin mit 5,4 ccm 20prozentiger Nitritlösung erhaltene Diazoverbindung einlaufen und 12 Stunden stehen. Dann leitet man Kohlensäure solange ein, bis der Disazofarbstoff vollständig ausgefällt ist, was man leicht durch fortwährende Tüpfelproben auf Fliesspapier erkennen kann. Giebt man nämlich einen Tropfen der alkalischen Lösung auf Filtrierpapier, so unterscheidet man eine innere dunkelbraune Zone und einen gelbbraunen Rand. Die erstere rührt von dem neu gebildeten Disazofarbstoff her, der andere von unverändertem Monoazofarbstoff. Das Einleiten der Kohlensäure darf man nun so lange fortsetzen, bis eben die letzten sichtbaren Spuren der braunen Zone verschwunden sind. Den roten Niederschlag filtriert man sofort ab und erhält durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rotbraun glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 139—140°. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, die durch wenig Wasser in Grün übergeht und bei weiterem Verdünnen in braunrot umschlägt. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig: leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in siedendem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

0,1400 gr Substanz gaben 0,3585 gr CO_2 und 0,0790 gr H_2O.

0,0855 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 749 mm Druck 14,8 cc N.

Berechnet für $C_{21}H_{21}N_5O$	Gefunden
C 70,19	69,85
H 5,85	6,2
N 19,5	19,55

[b **o-Toluidin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** NH_2 . OH [**azo-b Anilin**].



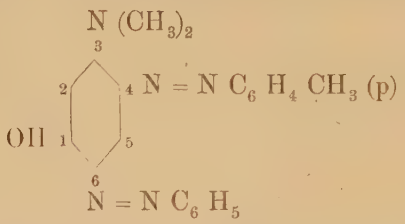
Löst man 3 gr [b o-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 OH in 500 ccm Alkohol, versetzt mit 10 ccm 10prozentiger Kalilauge und kombiniert dann bei 0° mit der wässerigen auf 50 ccm gestellten Diazolösung von 1,1 gr Anilin, so geht bei der Kuppelung die gelbbraune Farbe der alkalisch, alkoholischen Lösung des Monoazofarbstoffes in braunrot über. Der nun durch Kohlensäure ausgefällte primäre Disazokörper liefert mehreremale aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert braune Krystallblättchen mit schwach grünem Reflex. Schmelzpunkt 124°. Er löst sich mit dunkelroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und verhält sich im übrigen wie der Isomere [b Anilin-azo] b pr 3 . 1 Oxydimethylanilin NH_2 OH [azo-b o-Toluidin].

0,1020 gr Substanz gaben 0,2635 gr CO_2 und 0,0535 gr H_2O.

0,1760 gr Substanz gaben bei 18° Cels. und 737 mm Druck 30,4 cc N.

Berechnet für $C_{21}H_{21}N_5O$	Gefunden
C 70,19	70,45
H 5,85	5,83
N 19,5	19,35

[b **Anilin-azo**] b pr **1.3 Oxydimethylanilin** $NH_2.OH$ [**azo-b p-Toluidin**].



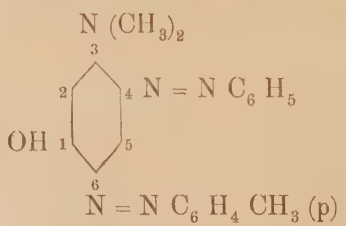
3 gr [b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2 OH werden wie in vorstehenden Beispielen in alkalisch alkoholischer Lösung mit der Diazoverbindung aus 1,5 gr p-Toluidin (5 ccm Salzsäure 37 %, 5,6 ccm käufliche Nitritlösung 20 %) geküppelt. Nach vollendeter Kombination leitet man Kohlensäure ein und es entsteht ein roter Niederschlag. Nach Filtration wird der schon ziemlich reine b pr Disazofarbstoff aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne dunkelrote, grünlich glänzende Krystalle, die bei 149° scharf schmelzen. Löslich sind die Krystalle in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; vorsichtiger Zusatz von Wasser lässt die Farbe der Lösung durch grün in braunrot übergehen. Der Disazofarbstoff ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in heissem Alkohol und Ligroin.

0,1190 gr Substanz gaben 0,3060 gr CO_2 und 0,0605 gr H_2O.

0,1690 gr Substanz gaben bei 18° Cels. und 738 mm Druck 27,3 cc N.

Berechnet für $C_{21} H_{21} N_5O$	Gefunden
C 70,19	70,15
H 5,85	5,64
N 19,5	19,23

[b **p-Toluidin-azo**] b pr **1.3 Oxydimethylanilin** NH_2 OH [**azo-b Anilin**].



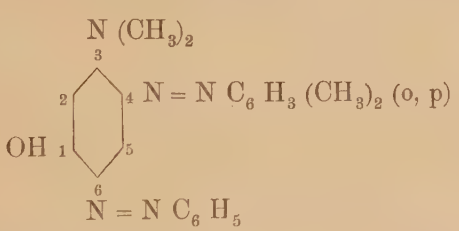
3 gr des primären Monoazofarbstoffes von [b p-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH werden in 500 ccm Alkohol unter Zusatz von 15 ccm 10prozentiger Kalilauge in Lösung gebracht. Die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit wird mit der, durch diazotieren von 1,1 gr Anilin hergestellten Diazobenzollösung kombiniert. Das Einleiten von Kohlensäure lässt einen dunkelbraunen Niederschlag entstehen, der aus Alkohol in schwarzbraunen Blättchen mit prachtvollem grünen Reflex auskrystallisiert. Die Lösung des Disazofarbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine kirschrote Farbe und geht beim Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiger Kühlung durch grün in rotbraun über. Schmelzpunkt 143—144°. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig; leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in heissem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

0,1510 gr Substanz gaben 0,3920 gr CO_2 und 0,0805 gr H_2O.

0,1970 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 745 mm Druck 33,9 ccm N.

Berechnet für $C_{21}\,H_{21}\,N_5O$	Gefunden
C 70,19	70,80
H 5,85	5,92
N 19,5	19,56

[b **Anilin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** NH_2 . OH [**azo-b m-Xylidin**].



Diese primäre Disazokombination wurde erhalten durch Kuppelung von 3 gr [b Anilin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH in ätzalkalisch alkoholischer Lösung mit der Diazoverbindung aus 1,6 gr m-Xylidin (5 ccm Salzsäure 37%, 6,9 ccm Nitritlösung 20%) und Ausfällen des primären Disazofarbstoffes durch Einleiten von Kohlensäure. Der abfiltrierte dunkelrote Niederschlag wird zweimal aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Man

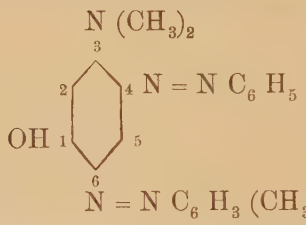
erhält so braune, grün schimmernde Krystalle vom Schmelzpunkte 142°, die in konzentrierter Schwefelsäure blaurot löslich sind; beim Verdünnen mit Wasser wird die blaurote Farbe grün, und schlägt bei weiterem Zusatz von Wasser in rotbraun um. Der Disazofarbstoff ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig, leicht löslich in heisem Alkohol, Ligroin und Eisessig, in kaltem Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1420 gr Substanz gaben 0,3680 gr CO_2 und 0,0760 gr H_2O.

0,2125 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 744 mm Druck 35 ccm N.

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_5O$	Gefunden
C 70,69	70,7
H 5,99	6,16
N 18,71	18,78

[b **m-Xylidin-azo**] b pr **1 . 3 Oxydimethylanilin** NH_2 . OH [**azo-b Anilin**].



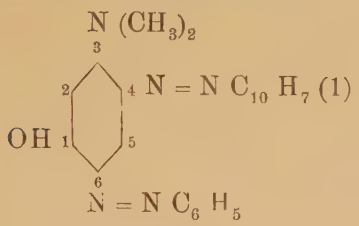
Kuppelt man 3 gr [b m-Xylidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH in vorgeschriebener Weise mit einem Äquivalent Diazobenzol, fällt den gebildeten Disazofarbstoff vorsichtig mit Kohlensäure aus und krystallisiert mehreremale aus absolutem Alkohol um, so erhält man dunkle Krystallblättchen mit schönstem Broncereflex, die bei 161° schmelzen und sich gegen konzentrierte Schwefelsäure und die gewöhnlichen Lösungsmittel verhalten wie die isomere Verbindung.

0,1240 gr Substanz gaben 0,3215 gr CO_2 und 0,0705 gr H_2O.

0,1000 gr Substanz gaben bei 18° Cels. und 731 mm Druck 17 cc N.

Berechnet für $C_{22}H_{23}N_5O$	Gefunden
C 70,70	70,71
H 6,16	6,31
N 18,78	18,87

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ [azo-n 1-Naphtylamin].



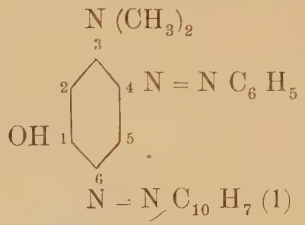
3 gr [b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ werden in 200 ccm heissem Alkohol gelöst. Hierzu fügt man 12 ccm 10prozentiger Kalilauge, kühlt von aussen auf 0° ab, lässt dann unter fortwährendem Rühren und stetem Kühlen die aus 1,78 gr 1-Naphtylamin hergestellte Diazoverbindung einlaufen. Um die Diazoverbindung zu erhalten, werden 1,78 gr 1-Naphtylamin in 30 ccm Wasser und 1,7 gr Salzsäure 37% in der Wärme gelöst und filtriert. Das Filtrat wird noch mit 3 ccm Salzsäure 37% versetzt, gekühlt und bei 0° mit salzsäurehaltiger Nitritlösung diazotiert. Schon beim Einfliessen der Diazolösung in die alkoholisch alkalische Lösung des primären Monoazofarbstoffes entsteht ein dunkelroter Niederschlag, den man abfiltriert und aus absolutem Alkohol mehreremale umkrystallisiert. Man erhält so dunkelrot gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkte 178°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure direkt grün lösen. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Äther und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1205 gr Substanz gaben 0,3215 gr CO_2 und 0,0585 gr H_2O.

0,2590 gr Substanz gaben bei 19° Cels. und 735 mm Druck 41,2 ccm N.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_5O$	Gefunden
C 72,91	72,76
H 5,31	5,39
N 17,72	17,68

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$
[azo-b Anilin].

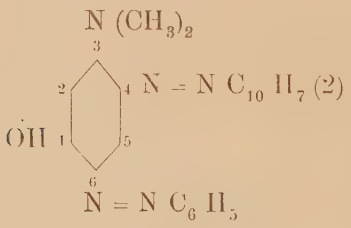


3 gr des [n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ löst man in 500 ccm Alkohol auf und kühlt die mit 12 ccm 10prozentiger Kalilauge versetzte Lösung auf 0^0 ab. Hierzu lässt man die aus 0,96 gr Anilin hergestellte Diazobenzollösung (5 ccm Salzsäure 37 % und 4,9 ccm Nitritlösung 20 %) unter stetem Rühren eintropfen. Aus der dunkelroten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der, aus absolutem Alkohol mehrfach umkrystallisiert dunkelbraune Krystallaggregate vom Schmelzpunkte 180—181° liefert. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch schmutziggrün in rot übergeht, sind ferner löslich in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Äther, Benzol, Eisessig, und Schwefelkohlenstoff.

0,1125 gr Substanz gaben 0,3005 gr CO_2 und 0,0555 gr H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_5O$	Gefunden
C 72,91	72,84
H 5,31	5,48
N 17,72	17,70

[b Anilin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$
[azo-n 2-Naphtylamin].



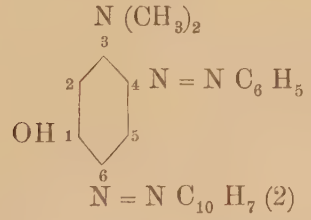
Wie im Vorstehenden beschrieben, vollzieht sich auch hier die Herstellung des primären Disazofarbstoffes. Beim Zufügen der Diazolösung von 2-Naphtylamin zur (b) b NH_2.OH pr Monoazoverbindung entsteht ein roter Niederschlag. Dieser ergiebt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, ein bordeauxrotes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 176°, das sich in konzentrierter Schwefelsäure dunkelviolett löst und mit wenig Wasser unter Kühlung in grün übergeht. Es ist löslich in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1065 gr Substanz gaben 0,2830 gr CO_2 und 0,0525 gr H_2O.

0,0730 gr Substanz gaben bei 21° Cels. und 733 mm Druck 11,8 ccm N.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_5O$	Gefunden
C 72,91	72,58
H 5,31	5,48
N 17,72	17,71

[n **2-Naphtylamin-azo**] b pr **1.3 Oxydimethylanilin** NH_2.OH **[azo-b Anilin].**



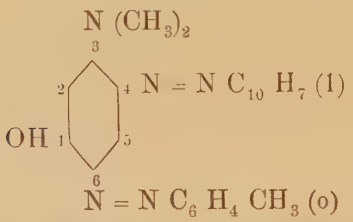
3 gr des [n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH kuppelt man in alkoholisch alkalischer Lösung mit einem Äquivalent Diazobenzol. Den entstandenen roten Niederschlag krystallisiert man aus Alkohol mehreremale um und erhält ein braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 154°, dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure eine violettrote Färbung zeigt. Diese geht mit einigen Tropfen Wasser unter Kühlung durch grün in rot über. Der Disazofarbstoff ist ferner löslich in heissem Alkohol, Äther, Ligroin, kaltem Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

0,1250 gr Substanz gaben 0,3335 gr CO_2 und 0,0615 gr H_2O.

0,1255 gr Substanz gaben bei 12° Cels. und 738 mm Druck 19,2 ccm N.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_5O$	Gefunden
C 72,91	72,76
H 5,31	5,46
N 17,72	17,63

[b **o-Toluidin-azo**] b pr **1.3 Oxydimethylanilin** $NH_2.OH$ [**azo-n 1-Naphtylamin**].



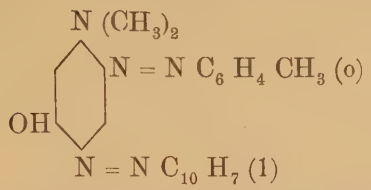
3 gr [b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ löst man in 500 ccm Alkohol auf und fügt 15 ccm 10prozentige Kalilauge hinzu. In die gekühlte Lösung trägt man dann tropfenweise die mit salzsäurehaltiger Nitritlösung aus 1,65 gr 1-Naphtylamin hergestellte Diazoverbindung ein. Es entsteht sofort ein dunkelroter Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert schwarz schimmernde Kryställchen liefert. Schmelzpunkt 185—186°. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1160 gr Substanz gaben 0,3115 gr CO_2 und 0,0600 gr H_2O.

0,2035 gr Substanz gaben bei 19° Cels. und 733 mm Druck 31,6 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{23}N_5O$	Gefunden
C 73,34	73,23
H 5,62	5,74
N 17,11	17,22

[n Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b o-Toluidin].



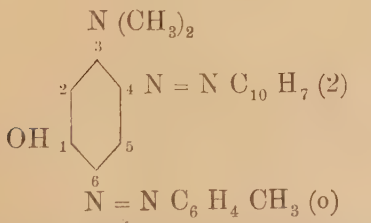
Auch hier entsteht bei langsamem Eintragen der aus 1,1 gr o-Toluidin hergestellten Diazolösung in die Lösung von 3 gr [n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH in 500 ccm Alkohol und 12 ccm 10prozentige Kalilauge ein dunkelroter Niederschlag, der wie oben umkrystallisiert, dunkelgrün schimmernde Krystalle vom Schmelzpunkte 132° liefert. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig, kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit graugrüner Farbe, die bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiger Kühlung durch grün in rot übergeht.

0,1275 gr Substanz gaben 0,3425 gr CO_2 und 0,0675 gr H_2O.

0,2620 gr Substanz gaben bei 12° Cels. und 730 mm Druck 39,4 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{23}N_5O$	Gefunden
C 73,34	73,26
H 5,62	5,86
N 17,11	17,17

[b o-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 2-Naphtylamin].



Verfährt man bei der Darstellung dieser primären Disazoverbindung genau nach der vorstehend beschriebenen Methode, in

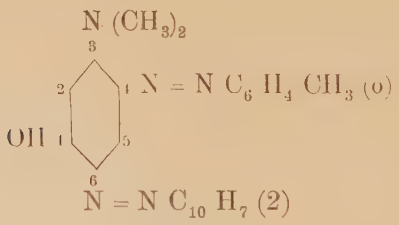
dem man die ätzalkalisch, alkoholische Lösung von 3 gr [b o-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ mit der aus 1,65 gr 2-Naphtylamin gebildeten Diazoverbindung kombiniert, so setzt sich der primäre Disazofarbstoff als dunkelroter Niederschlag in der Lösung ab. Dieser wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und man erhält dann ein dunkelbraunes krystallinisches Pulver. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die durch Zusatz von Wasser in grün übergeht, ferner in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 182°.

0,1205 gr Substanz gaben 0,3240 gr CO_2 und 0,0610 gr H_2O.

0,1015 gr Substanz gaben bei 19° Cels. und 736 mm Druck 15,6 ccm N.

Berechnet für $C_{25}\ H_{23}\ N_5O$	Gefunden
C 73,34	73,33
H 5,62	5,62
N 17,11	17,09

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ [azo-b o-Toluidin].



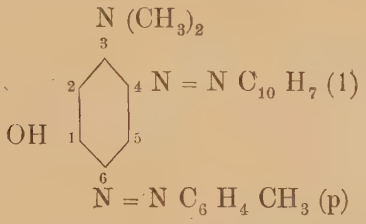
Dargestellt nach dem beschriebenen Verfahren, krystallisiert dieser primäre Disazofarbstoff aus Alkohol in dunkelgrünen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkte 187°. Sie sind löslich in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Benzol, Eisessig, Äther und Schwefelkohlenstoff und in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die durch Wasserzusatz in grün übergeht.

0,1020 gr Substanz gaben 0,2740 gr CO_2 und 0,0520 gr H_2O.

0,1670 gr Substanz gaben bei 16° Cels. und 733 mm Druck 25,2 ccm N.

Berechnet für $C_{25} H_{23} N_5 O$	Gefunden
C 73,34	73,26
H 5,62	5,66
N 17,11	16,95

[b p-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ **[azo-n 1-Naphtylamin].**



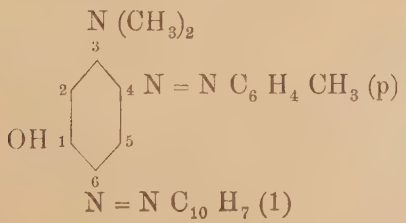
3 gr [b p-Toluidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ werden in 500 ccm Alkohol gelöst und wie vorstehend mit der aus 1,65 gr 1-Naphtylamin hergestellten Diazoverbindung versetzt. Es fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, der, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, grün schimmernde, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 182° bildet. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, ausserdem in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1300 gr Substanz gaben 0,3490 gr CO_2 und 0,0675 gr H_2O.

0,0845 gr Substanz gaben bei 19° Cels. und 734 mm Druck 13,2 ccm N.

Berechnet für $C_{25} H_{23} N_5 O$	Gefunden
C 73,34	73,22
H 5,62	5,76
N 17,11	17,22

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ **[azo-b p-Toluidin].**



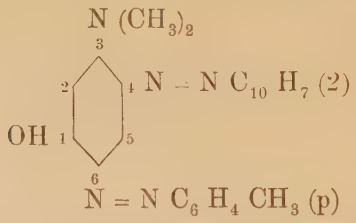
Auch diese Verbindung entsteht bei der Kombination von 3 gr [n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH mit der äquivalenten Menge Diazo-p-Toluidin als dunkelroter Niederschlag, der abfiltriert und aus absolutem Alkohol mehreremale umkrystallisiert wird. Man erhält dann den primären Disazofarbstoff als dunkelbraune Krystallaggregate vom Schmelzpunkte 154—155°. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure violett und gehen mit wenig Wasser unter Kühlung in grün über, sind ferner löslich in heissem Alkohol, kaltem Äther, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1085 gr Substanz gaben 0,2920 gr CO_2 und 0,0575 gr H_2O.

0,1025 gr Substanz gaben bei 14° Cels. und 725 mm Druck 15,8 ccm N.

Berechnet für $C_{25} H_{23} N_5O$	Gefunden
C 73,34	73,39
H 5,62	5,88
N 17,11	17,29

[b p-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH [azo-n 2-Naphtylamin].



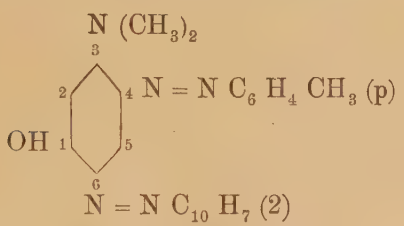
Kuppelt man in der angegebenen Weise 3 gr [b p-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH mit einer frisch bereiteten Diazoverbindung, hergestellt durch diazotieren von 1,65 gr 2-Naphtylamin mit salzsäurehaltiger Nitritlösung, so scheidet sich beim Rühren ein roter Niederschlag aus. Dieser noch unreine primäre Disazofarbstoff krystallisiert aus absolutem Alkohol in roten Krystallen mit schön grünem Reflex aus. Schmelzpunkt 153°. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die mit wenig Wasser in grün übergeht, sind ausserdem löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Ligroin, kaltem Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1120 gr Substanz gaben 0,3010 gr CO_2 und 0,0560 gr H_2O.

0,0895 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 738 mm Druck 13,9 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{23}N_5O$	Gefunden
C 73,34	73,29
H 5,62	5,55
N 17,11	17,14

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ [azo-b p-Toluidin].



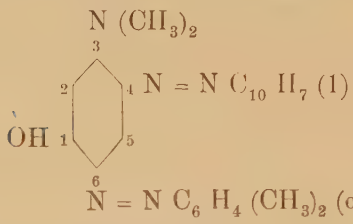
3 gr des primären Monoazofarbstoffes des 2-Naphtylamins werden in ätzalkalisch, alkoholischer Lösung mit der Diazoverbindung aus 1,1 gr p-Toluidin (5 ccm Salzsäure 37% und 5,9 ccm Nitritlösung 20%) in der Kälte kombiniert. Der sich ausscheidende braune Niederschlag wird aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert und man erhält dunkelgrüne Kryställchen vom Schmelzpunkte 180°. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit violettroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch grün in braunrot umschlägt, sind ferner löslich in heissem Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,1060 gr Substanz gaben 0,2850 gr CO_2 und 0,0540 gr H_2O.

0,1705 gr Substanz gaben bei 13° Cels. und 726 mm Druck 26 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{23}N_5O$	Gefunden
C 73,34	73,32
H 5,62	5,66
N 17,11	17,20

[b m-Xylidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-n 1-Naphtylamin].



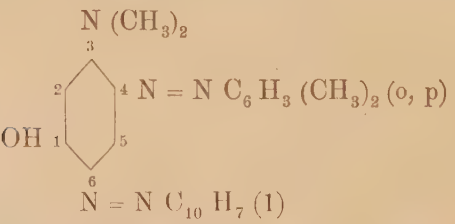
3 gr [b m-Xylidin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH werden durch 300 ccm Alkohol und 12 ccm 10prozentiger Kalilauge in Lösung gebracht. In die gekühlte Flüssigkeit fügt man tropfenweise die aus 1,62 gr 1-Naphtylamin hergestellte Diazolösung. Ihre hellrote Farbe geht sofort in dunkelrot über und es scheidet sich langsam ein dunkelroter Niederschlag ab, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, ein dunkelrotes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 147—148° ergiebt. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, ist löslich in heissem Alkohol, Ligroin, Eisessig und Benzol, in kaltem Äther und Schwefelkohlenstoff.

0,1040 gr Substanz gaben 0,2811 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O.

0,2005 gr Substanz gaben bei 16° Cels. und 737 mm Druck 29,4 ccm N.

Berechnet für $C_{26}H_{25}N_5O$	Gefunden
C 73,75	73,71
H 5,91	5,87
N 16,54	16,56

[n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin NH_2.OH [azo-b m-Xylidin].



Man gewinnt diese Verbindung durch langsames eintropfenlassen der Diazolösung aus 1,29 gr m-Xylidin (5 ccm Salzsäure

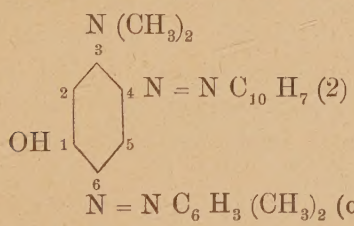
37% und 7,3 ccm käufliche Nitritlösung 20%) in die ätzalkalisch alkoholische Lösung von 3 gr [n 1-Naphtylamin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH. Der amorphe, dunkelrote Niederschlag giebt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, dunkelrote Krystallaggregate, die bei 141° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blauviolett, und geht bei Wasserzusatz durch schmutziggrün in rotbraun über. Der primäre Disazofarbstoff ist löslich in heissem Alkohol und Ligroin, in kaltem Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

0,1075 gr Substanz gaben 0,2905 gr CO_2 und 0,0580 gr H_2O.

0,2300 gr Substanz gaben bei 16° Cels. und 733 mm Druck 33,8 ccm N.

Berechnet für $C_{26} H_{25} N_5O$	Gefunden
C 73,75	73,70
H 5,91	5,99
N 16,54	16,51

[b m-Xylidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH [azo-n 2-Napthylamin].



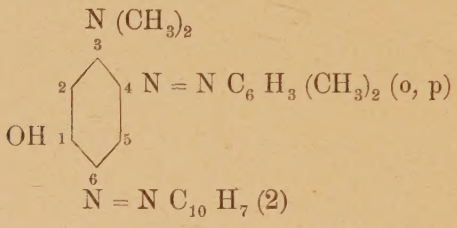
Diese Verbindung entsteht durch Kuppelung von 3 gr [b m-Xylidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin NH_2 . OH mit der molekularen Menge der Diazoverbindung von 2-Naphtylamin. Der dunkelrote Niederschlag krystallisiert aus absolutem Alkohol als ein rotes Krystallpulver aus, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter, in verdünnter mit grüner Farbe löst. Schmelzpunkt 175°. Löslich in heissem Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

0,1075 gr Substanz gaben 0,2905 gr CO_2 und 0,0580 gr H_2O.

0,1605 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 741 mm Druck 23,6 ccm N.

Berechnet für $C_{26} H_{25} N_5 O$	Gefunden
C 73,75	73,69
H 5,91	5,99
N 16,54	16,62

[n 2-Naphtylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ [azo-b m-Xylidin].



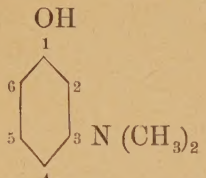
Die Kuppelung von 3 gr [n 2-Naphthylamin-azo] b pr 1.3 Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ mit der Diazoverbindung aus 1,29 gr m-Xylidin verläuft nach der im vorhergehenden beschriebenen Methode glatt, und ergiebt einen dunkelroten, amorphen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisiert bilden sich dunkelgrüne Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 171—172°. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Äther und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff und in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz und gleichzeitiger Kühlung durch grün in rot übergeht.

0,1325 gr Substanz gaben 0,3585 gr CO_2 und 0,0730 gr H_2O.

0,2100 gr Substanz gaben bei 17° Cels. und 737 mm Druck 30,9 ccm N.

Berechnet für $C_{26} H_{25} N_5 O$	Gefunden
C 73,75	73,79
H 5,91	6,12
N 16,54	16,55

[b o-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin $NH_2 . OH$

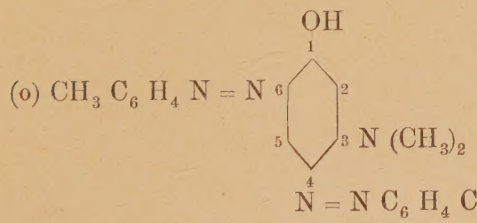


5 gr Dimethylmetaamidophenol werden in 60 ccm 10prozentige Kalilauge gelöst und mit 200 ccm Wasser verdünnt. In die mit Eis auf 0° abgekühlte Lösung, lässt man tropfenweise die aus 3,92 gr o-Toluidin hergestellte Diazoverbindung einlaufen. Es entsteht ein dunkelroter Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert rotbraune Krystallaggregate vom Schmelzpunkte 110° ergab. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Äther, Eisessig, kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin.

0,1650 gr Substanz gaben bei 18° Cels. und 723 mm Druck 24,8 ccm N.

Berechnet für $C_{15} H_{17} N_3O$	Gefunden
N 16,5	16,56

[b o-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin $OH . NH_2$
[azo-b o-Toluidin].



Beim Umkrystallisieren des beim Herstellen des [b o-Toluidin-azo] b pr 1 . 3 Oxydimethylanilin $NH_2 . OH$ in durchaus alkalischer Lösung entstandenen dunkelroten Niederschlags blieben schwer lösliche, harzige Bestandteile zurück. Diese wurden mit absolutem Alkohol und Tierkohle mehreremale längere Zeit gekocht. Bei Erkalten der abfiltrierten dunkelroten Flüssigkeit krystallisierten schöne grüne Kryställchen aus vom Schmelzpunkte 145°. Sie lösen sich in kon-

zentrierter Schwefelsäure tief dunkelrot und gehen beim Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiger Kühlung durch grün in rot über; sind ferner löslich in heissem Alkohol, Äther, Eisessig, kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin.

0,1015 gr Substanz gaben 0,2633 gr CO_2 und 0,0560 gr H_2O.

0,1995 gr Substanz gaben bei 19° Cels. und 717 mm Druck 34,5 ccm N.

Berechnet für $C_{22} H_{23} N_5O$	Gefunden
C 70,77	70,74
H 6,16	6,13
N 18,76	18,73